

17. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

Zweite Mittheilung.

(Vorgetr. vom Verf.)

In einer früheren der Gesellschaft vorgelegten Arbeit*) habe ich die aus Alloxan und Sulfoharnstoff durch die Einwirkung der schwefligen Säure entstehende Sulfoseudoharnsäure beschrieben und auch bereits eines neuen Körpers gedacht, der durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure aus der Sulfoseudoharnsäure erhalten wurde. —

Bei der wiederholten Darstellung dieses Körpers in grösserer Menge hat es sich gezeigt, dass, um die grösste Ausbeute zu erzielen, die Temperatur des Oelbades nicht 160° C. übersteigen darf. In diesem Falle ist die Entwicklung der schwefligen Säure, die, wie ich etzt gefunden habe, einer secundären Zersetzung angehört, eine sehr geringe. Die durch Wasser gefällte Substanz wurde in Ammoniak aufgelöst, mit Salzsäure zersetzt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht; aus dem Filtrate scheidet sich dann beim Erkalten die Alkaliverbindung in schönen, weissen Nadeln aus, die Krystallwasser enthalten.

Die durch wiederholte Krystallisation des Kaliumsalzes gereinigte Substanz wurde mit Salzsäure zersetzt, bei 140° getrocknet und der Analyse unterworfen. Ich erhielt jetzt ein wenig von den früheren abweichende Zahlen, aus denen sich mit guter Uebereinstimmung die Formel $N_4C_5SO_2H_4$ berechnet.

Es wurde gefunden:	Nach der obigen Formel berechnet:
C 32,78 und 32,78½	C 32,61½
H 2,66 „ 2,71	H 2,17
N 30,2	N 30,4
S 17,5	S 17,4

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Sulfoseudoharnsäure besteht demnach in der Entziehung der Elemente des Wassers und man könnte der Zusammensetzung nach diesen Körper als die geschwefelte Harnsäure betrachten; da er indessen in seinem Verhalten der Harnsäure nicht gleich ist, so werde ich ihn „Urosulfinsäure“ nennen.

Wird das Erhitzen der Sulfoseudoharnsäure bei höherer Temperatur fortgesetzt, so entweicht schweflige Säure, die Ausbeute an der Urosulfinsäure ist eine viel geringere und aus der sauren Lauge scheidet sich beim Eindampfen ein neuer, schwefelhaltiger Körper aus, der wahrscheinlich ein Reduktionsprodukt der Urosulfinsäure ist.

Das schön krystallisirende Kaliumsalz erleichtert wesentlich die

*) M. Nencki, diese Berichte IV. S. 722.

Darstellung der Urosulfinsäure, indem die rohe, mit Uramil und Schwefel vermengte Sulfo-pseudoharnsäure der Einwirkung der Schwefelsäure unterworfen werden kann. Die anfangs stark roth gefärbte Substanz lässt sich durch wiederholte Krystallisation des in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Kaliumsalzes mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten.

Die so erhaltene Urosulfinsäure steht in ihrem chemischen Verhalten zwischen der Harnsäure und dem Xanthin. Sie ist eine schwache, einbasische Säure; auch aus stark alkalischen Lösungen im Vacuo konnte keine Verbindung mit zwei Atomen Alkalimetall erhalten werden, hingegen fällt Kohlensäure aus der alkalischen Lösung die freie Säure in den ihr charakteristischen Kugeln.

Die Metalloxyde für sich oder in Gegenwart von Ammoniak sind nicht im Stande, der Verbindung Schwefel zu entziehen, weder bei der Siedehitze des Wassers, noch bei höheren Temperaturen. Wurde das Quecksilber oder Bleisalz der Urosulfinsäure im Phenol oder Anilin suspendirt und gekocht, so konnte daraus die unveränderte Substanz wieder erhalten werden — dasselbe fand auch statt beim Kochen dieser Salze mit Glycerin — beim längeren Kochen tritt jedoch eine vollständige Zersetzung ein und aus der alkalischen Lösung wird dann durch Salzsäure keine Urosulfinsäure mehr gefällt.

Durch Natriumamalgam wurde aus der Urosulfinsäure eine in seidglänzenden Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche, schwefelhaltige Verbindung erhalten, die sich jedoch den schwefelentziehenden Agentien gegenüber als beständig erwies.

Mit Wasser 5 Stunden auf 200° erhitzt, wird die Urosulfinsäure nicht verändert, ebenso mit wässrigem Ammoniak — erst bei länger fortgesetztem Erhitzen findet eine vollständige Zersetzung statt. — Auch das von Hrn. A. W. Hofmann als Entschwefelungsmittel mit Erfolg angewandte Jod*) war hier ohne Einwirkung.

Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass die Entschwefelung der Urosulfinsäure ohne eine weitere Zerstörung des Moleküls möglich sein könnte.

In der Idee gleichzeitig mit der Reduktion die Entschwefelung zu verbinden, wurde Alloxan und die Silberverbindung des Sulfoharnstoffs mit alkoholischer schwefliger Säure behandelt. Die Reaktion indessen verläuft nicht in dem gewünschten Sinne. Es bildet sich die Silberverbindung eines im Wasser leicht löslichen Körpers, der daraus durch Alkohol in amorphen Flocken abgeschieden werden konnte.

Man ersieht aus dem bisher Mitgetheilten, dass die geschwefelten Derivate der Harnsäure ebenso zahlreich und mannigfaltig in ihren Spaltungsprodukten sind, wie die Harnsäure selbst. Es ist aber nicht

*) A. W. Hofmann, diese Berichte II. S. 452.

gut möglich, aus den bisherigen Resultaten mit Bestimmtheit die Constitution dieser Körper anzugeben oder etwa Folgerungen über die Constitution der Harnsäure selbst zu ziehen, denn grade der Umstand, dass man auf verschiedenen Wegen leicht die Derivate derselben erhalten kann, bedingt es, dass die Constitutionsformeln der Harnsäure, so lange sie selbst nicht synthetisch erhalten wurde, immer nur auf hypothetischen Annahmen beruhen.

18. E. v. Gorup-Besanez: Bemerkungen zu Hrn. Flückiger's Mittheilungen über das Vorkommen des Pyrokatechins im Kino.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Zu meiner Verwunderung las ich in dem mir vor Kurzem zugegangenen Hefte No. 1, 1872, dieser Berichte, dass Hr. Flückiger gelegentlich der Erwähnung meiner Notiz über Brenzkatechin in der lebenden Pflanze*) sich dahin ausspricht, ich habe mich darin der Vermuthung Eisfeldt's, wonach Brenzkatechin erst bei der Darstellung des Kino in hoher Temperatur entstände, angeschlossen und ich erblickte einen weiteren Grund gegen die Präexistenz des Brenzkatechins in den verschiedenen Kinosorten darin, dass Eisfeldt mittelst Aethers dem Buteakino kein Brenzkatechin entziehen konnte.

Alles dies beruht auf einem Missverständnisse, welches kaum eine andere Erklärung zulässt, wie die, dass Hr. Flückiger meine Notiz nur sehr flüchtig durchgelesen hat. Ich habe mich vielmehr bezüglich der Stichhaltigkeit der Eisfeldt'schen Vermuthungen jedes eigenen Urtheils enthalten, wie aus dem Wortlaute meiner Aeusserungen darüber klar hervorgeht. Es heisst nämlich in meiner Notiz:

„ . . . Eisfeldt hat ihn zwar (das Brenzkatechin) im malabrischen Kino aufgefunden. Da aber die Gewinnung dieser Droge keinesfalls völlig aufgeklärt ist, so war durch den Nachweis desselben in der genannten Droge sein Vorkommen in der lebenden Stamm-pflanze keineswegs dargethan. Eisfeldt selbst hat, da er Brenzkatechin im Buteakino nicht auffinden konnte, die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Bereitung des *Kino malabricum* eine sehr hohe Temperatur angewendet werde; demnach aus seiner Beobachtung nicht auf das Vorkommen des Brenzkatechins in der lebenden Pflanze, sondern vielmehr auf seine Bildung durch Hitze geschlossen.“

Wenn Hr. Flückiger diesen Satz aufmerksam durchliest, so wird er zugeben müssen, dass, wenn man aus ihm über meine Stellung zur Frage überhaupt etwas folgern wollte, es näher liegt, daraus meine

*) Diese Berichte Jahrg. IV, S. 905.